

师文贝, 韩志宇, 杨列坤, 等. 无氧铜样品盘异常热本底对激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的影响[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 737-747. doi: 10.15898/j.ykcs.202212060229.

SHI Wenbei, HAN Zhiyu, YANG Liekun, et al. Abnormal Hot Blank of Oxygen-free Copper Sample Holder and Implications for Laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 737-747. doi: 10.15898/j.ykcs.202212060229.

无氧铜样品盘异常热本底对激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的影响

师文贝^{1,2}, 韩志宇^{1,2,3}, 杨列坤^{1,2}, 王非^{1,2,3}

(1. 岩石圈演化国家重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029;

3. 中国科学院大学行星与地球科学学院, 北京 100049)

摘要: 激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年方法中扣除的本底是样品测试过程中的系统冷本底。在满足激光加热样品时样品盘升温幅度有限和样品盘已完全脱气两个条件的情况下, 这一处理方式的有效性才能得到保证。本文利用具有不同大气暴露史的无氧铜样品盘结合透长石标准样品 YBCs, 使用相同的脱气及测试流程, 对比分析了不同样品盘的冷、热本底以及放置于不同样品盘时 YBCs 的大气氩含量。分析结果表明, 放置于暴露大气 14 个月的样品盘内时, YBCs 透长石大气氩含量高达约 34.4%, 使用预先激光去气的样品盘此值可降低至约 2%; 暴露大气约 10 个月的样品盘, 激光加热其两个样品孔时, ^{40}Ar 脱气量可达约 $1.6\times 10^{-14}\sim 3.1\times 10^{-14}\text{mol}$; 暴露时长约为 26 个月的样品盘, ^{40}Ar 含量升高至约 $0.8\times 10^{-13}\sim 2.0\times 10^{-13}\text{mol}$; 它们均远高于系统冷本底 $3.8\times 10^{-16}\sim 6.2\times 10^{-16}\text{mol}$ 。两个样品盘热本底 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值约为 310, 高于大气氩比值。因此, 对于暴露大气时间较长的样品盘, 约 150℃ 去气四天的流程不足以使其完全脱气。激光加热样品时会导致样品盘局部升温, 脱气不完全的样品盘会释放出大量热本底。模拟以及标准样品测试均显示了这种情况会影响辐照参数 J 值以及年龄的计算。激光微量年轻样品 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年过程中, 建议装样后对无氧铜样品盘进行 300~400℃ 至少 5h 的预脱气, 以保证测试数据质量。实验室不具备预脱气条件时, 持续使用同一样品盘也可以有效地降低异常热本底对测试结果的影响。

关键词: 激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年; 无氧铜样品盘; 热本底; 脱气; 质谱分析

要点:

(1) 热本底分析指示常规脱气流程不能使吸气后的无氧铜样品盘完全脱气。

(2) 透长石标准样品 YBCs 大气氩含量差异指示激光加热样品可导致样品盘局部升温释气。

(3) 激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年需做好样品盘脱气工作以提高定年结果的精准度。

中图分类号: P597

文献标识码: B

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术中, 如何准确地扣除系统空白本底是一个难题^[1]。系统空白本底主要来源于系统所用材料的自然释气, 与测试流程持续时间以及系统部件温度关系密切^[2]。激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的本底扣除策略是在样品测试过程中穿插系统冷本底测试^[3-5], 并依此对测试数据进行本底扣除。这一策略成立的前提是激光加热样品时不会导致样品

盘温度显著升高, 以及样品盘已完全脱气, 即使受热也不会有大量气体释出。虽然前人对这一问题偶有讨论^[4-5], 但都缺乏实际的测试数据支持, 针对热本底同位素组成的研究及其对测试结果的潜在影响更鲜见探讨。

激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的本底扣除策略参考了常规的双真空熔样炉实验。该方法中, 在样品测试前加

收稿日期: 2022-12-06; 修回日期: 2023-03-07; 接受日期: 2023-06-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41903050); 中国科学院地质与地球物理研究所实验技术创新基金项目(T201904)

作者简介: 师文贝, 博士, 高级工程师, 主要从事 Ar/Ar 定年技术及应用研究。E-mail: shiwenbei@mail.iggcas.ac.cn.

热坩埚至不同温度测试系统热本底,再利用内插法获得样品测试温度时的本底值^[6-8]来进行数据校正。不过该方法用样量大,样品信号强,本底的细小差异一般不会影响测试结果。激光⁴⁰Ar/³⁹Ar定年中,矿物直接放置于样品盘上的小孔内,导致测试过程中无法监测每个小孔热本底随激光能量增加时的变化,实验过程中只能获得系统冷本底。样品盘可以反射95%以上的激光能量,其受热主要来源于激光加热后的样品颗粒在冷却过程中发出的红外线^[4,5]。加之真空系统中的热传导很微弱,一般认为这一过程不足以产生影响定年结果的热本底。显然,这里忽略了两点事实,一是激光能量通常为高斯分布,因此加热所用的激光束斑通常要大于样品在样品盘孔内的分布范围^[1,5];二是CO₂激光是可以加工(如切削等)无氧铜等金属的。Wang等(2006)^[4]和邱华宁(2006)^[9]报道激光加热样品盘产生的热本底比冷本底高2~5倍,证明CO₂激光可以有效地加热金属样品盘并产生较高的热本底。当热本底氩同位素组成与大气值一致时,高出冷本底的部分信号可以在后续的空气校正过程中扣除。反之,数据处理中只扣除系统冷本底的做法会对测试结果产生不利影响。

激光⁴⁰Ar/³⁹Ar法中应用最广泛的是无氧铜样品盘。受限于激光视窗材料及结构的影响^[10],实验前的烘烤去气温度一般不超过150℃,以避免视窗破裂,导致系统暴露大气^[7,9]。当铜盘上吸附了大量空气时,这样的烘烤条件可能难以保证铜盘实现完全脱气。激光加热样品盘可以获得样品盘热本底^[4,5,9],它与系统冷本底的差异是检验脱气流程有效性的良好指标。透长石标准样品YBCs单颗粒年龄均一性良好、放射性⁴⁰Ar*含量稳定^[11]。使用去气不完全的样品盘分析YBCs时,如果激光加热样品时能够导致样品盘升温,那么受样品盘释放的热本底的影响,样品的大气氩含量会产生相应的变化。基于以上认识,本文使用具有不同大气暴露史的无氧铜样品盘,经过相同脱气流程后,测试其热本底信号量以及同位素组成,进而评估脱气流程的有效性以及热本底对⁴⁰Ar/³⁹Ar定年的潜在影响。同时,结合透长石标准样品YBCs,验证激光加热样品的同时能否加热样品盘。以上两点对于稀有气体同位素定年或示踪实验都具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品及处理

本次研究在中国科学院地质与地球物理研究所

氩氦、铀-钍-钍年代学实验室进行。实验对象包括三个不同大气暴露史的新样品盘(高温去气后分别放置10个月的盘A、26个月的盘B和14个月的盘C)、一个刚经过激光去气的样品盘(盘D)、透长石标准样品YBCs。YBCs是本实验室研制的⁴⁰Ar/³⁹Ar法标准样品,采自羌塘鱼鳞山火山岩,推荐年龄为 $29.286 \pm 0.045 \text{ Ma}$ ^[11]。本次实验所用YBCs命名为A5,与K₂SO₄、CaF₂一起放置于真空石英玻璃罐以及铝罐中,在中国原子能科学研究院49-2游泳池反应堆B4通道利用快中子辐照24h。

1.2 测试方法

实验中,将无氧铜样品盘置于样品仓,加热至190℃四天(样品盘内放置的钢块未熔化指示样品盘温度低于156℃,置于视窗CF63法兰上表面的K型热偶监测温度在105~115℃之间波动)。样品仓连接分子泵以及干泵保持真空。YBCs透长石A5的一部分颗粒放入盘C,命名为A5;另一部分颗粒放入盘D,命名为A5-1。

去气完成后,在熔融样品所需的激光能量范围内,逐步升高CO₂激光能量加热样品盘A、B和D,以及置于盘C和D样品孔中的YBCs透长石,并分析每一步的氩同位素组成。YBCs透长石A5和A5-1采用相同的升温阶步提取气体。气体纯化采用两个SEAS NP10 锆铝泵,一个置于400℃以吸附O₂、CO₂、H₂O等活性气体,另一个置于室温条件下吸附H₂。纯化后的气体在Noblesse惰性气体质谱仪上进行同位素分析。

Noblesse装备了一个法拉第杯,三个倍增器(IC0、IC1、IC2),其中IC1为中心杯。本次分析在IC0上进行,分析过程采用跳峰扫描的模式。一次分析含10个循环,每个循环内⁴⁰Ar、³⁹Ar、³⁸Ar、³⁷Ar、³⁶Ar五个同位素依次积分20s。测试数据利用线性回归至零时间(Time-Zero)的值为测试值,经过质量歧视校正后计算同位素比值。

盘A本底测试时使用了NewWave Mir10-50 CO₂激光,盘B、C和D使用了Teledyne Photon machines Fusion 10.6 CO₂激光系统。前后两次测试时,利用标准样品测得的系统的灵敏度盘A为 $6.88 \times 10^{-12} \text{ mol/V}$,其他样品盘为 $2.94 \times 10^{-12} \text{ mol/V}$ 。

1.3 数据处理

氩同位素质谱分析结果由质谱仪器控制软件给出,数据误差为2σ。数据分析过程中,冷本底扣除以及比值计算误差采用误差传递公式计算^[12]。J值计算在ArArCALC V2.5^[12]中进行,K、Ca校正参数

为: $[^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}]_{\text{Ca}}=0.000275\pm 0.00000154$, $[^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar}]_{\text{Ca}}=0.00068\pm 0.0000019$, $[^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}]_{\text{K}}=0.00020\pm 0.000013$, 衰变常数取 Steiger 等^[13]的建议值 $5.543\times 10^{-10}/\text{a}$ 。

2 结果

2.1 不同样品盘标准样品测试大气氩含量对比

置于盘 C 的标准样品 YBCs 透长石 A5, 阶段升

温实验结果显示其放射性成因⁴⁰Ar*占比约 65.6% (表 1), 远低于前人报道的 93.1%~99.3%^[11]。各阶段 J 值的相对误差均大于 0.7% 且波动大, 无法形成坪(图 1a)。

置于去气后的样品盘 D 内进行测试的 A5-1, 其大气占比下降至约 2.0%(表 1), 测试结果的相对误差下降至 0.33%, 且除第一步外的其他阶步可形成很

表 1 透长石 YBCs 样品 A5 及 A5-1 测试结果对比: A5 显示样品各阶步均含有大量大气氩, A5-1 大气氩含量正常(初始氩校正采用⁴⁰Ar/³⁶Ar=295.5)

Table 1 Result comparison of sanidine YBCs. A5 placed on an OFC tray exposures to air for fourteen months; A5-1 on a reusing tray; data calculation under ⁴⁰Ar/³⁶Ar=295.5. The proportion of atmospheric argon of steps of A5 is high, and return to normal of A5-1.

透长石 YBCs 样品 A5							
激光能量 (W)	是否可以形成坪的阶步	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ³⁹ Ar	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar _k	⁴⁰ Ar* (%)	辐照剂量监测	
						J 值	$\pm 2\sigma$
0.24	-	10.319367	0.016838	5.34346	51.78	0.0030628	± 0.0000796
0.39	-	7.088052	0.006638	5.12619	72.32	0.0031926	± 0.0000388
0.54	-	8.306639	0.010221	5.28589	63.63	0.0030961	± 0.0000489
0.70	-	7.192548	0.007138	5.08307	70.67	0.0032197	± 0.0000417
1.32	-	7.205940	0.007393	5.02091	69.68	0.0032595	± 0.0000454
全熔	-	-	-	-	65.59	0.0031648	± 0.0000226

透长石 YBCs 样品 A5-1							
激光能量 (W)	是否可以形成坪的阶步	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ³⁹ Ar	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar _k	⁴⁰ Ar* (%)	辐照剂量监测	
						J 值	$\pm 2\sigma$
0.16	-	5.363579	0.000023	5.35657	99.87	0.0030553	± 0.0000345
0.39	√	5.127897	0.000060	5.10986	99.65	0.0032028	± 0.0000205
0.54	√	5.194142	0.000406	5.07372	97.68	0.0032256	± 0.0000205
0.70	√	5.312808	0.000752	5.09012	95.81	0.0032152	± 0.0000204
1.32	√	5.186170	0.000242	5.11425	98.61	0.0032000	± 0.0000194
全熔	-	-	-	-	97.95	0.0032045	± 0.0000106

注: “√”表示可以形成坪的阶步; “-”表示不可以形成坪的阶步。

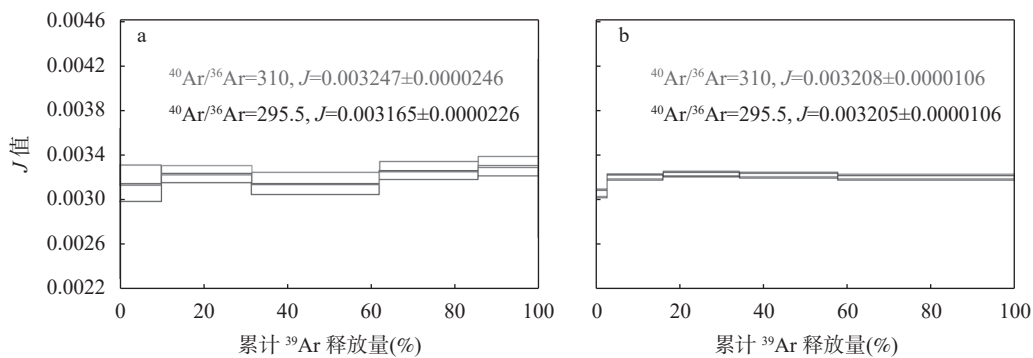


图1 YBCs 透长石 A5 和 A5-1 使用大气值(⁴⁰Ar/³⁶Ar=295.5)和热本底比值(⁴⁰Ar/³⁶Ar=310)校正大气氩时, 对 J 值计算的影响程度对比。a 为在放置 14 个月的样品盘 C 内的测试结果, 变化幅度约为 2.5%; b 为置入激光去气后的盘 D 的测试结果, 变化幅度约为 0.9%

Fig. 1 Comparison of J -value calculation under different ⁴⁰Ar/³⁶Ar values with standard YBCs sanidine. a: Results from the oxygen-free copper (OFC) tray exposed to air for fourteen months; J -value changed about 2.5% using ⁴⁰Ar/³⁶Ar=310 to air correction. b: Results from the reusing OFC tray degassed by laser; J -value changed about 0.9%.

好的坪(图1b)。另外,取初始值为295.5时,A5-1获得的 J 值比前者高约1.2%。

可见,去气良好的无氧铜样品盘可极大地提高测试数据的质量,获得更可靠的年龄(或 J 值)。去气不完全的样品盘会提高数据中大气氩的含量,进而导致测试数据单点误差较大^[1,14]。显然,这是由于激光加热样品的同时,无氧铜样品盘温度升高,释放了大量热本底所致。如果这部分大气氩主要由样品盘热本底贡献且其比值不同于大气值,有可能会导导致个别升温阶段的测试数据波动,影响表观年龄(或 J 值)计算。

2.2 系统冷本底

A盘测试结果显示, ^{40}Ar 信号量变化范围为5315.45~6024.27cps,平均值5621.76cps; ^{39}Ar 为2.72~4.17cps,平均值3.46cps; ^{38}Ar 为5.60~6.94cps,平均值6.49cps; ^{37}Ar 为85.51~100.55cps,平均值93.15cps; ^{36}Ar 为22.05~23.66cps,平均值为22.85cps。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值变化范围主要集中在242.3~257.3之间。多次测试中,仅有一个 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值达到280.1,且该值对应 ^{40}Ar 的最大信号7007.16。利用格拉布斯准则,判定该值为异常值。它可能与高温Getter偶然释气有关,该值不参与平均值计算。

B盘测试结果显示, ^{40}Ar 信号量变化范围为7802.09~8506.93cps,平均值8060.80cps; ^{39}Ar 为3.37~5.14cps,平均值4.25cps; ^{38}Ar 为5.33~7.97cps,平均值6.84cps; ^{37}Ar 为23.64~26.07cps,平均值24.87cps; ^{36}Ar 为28.04~32.1cps,平均值30.07cps。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值变化范围为252.12~281.05。其中 ^{36}Ar 信号量的波动范围略大于NewWave CO₂测试期间的值。去除最小值28.04cps和最大值32.1cps后,其余值均集中在29cps和31cps之间,波动幅度与NewWave CO₂激光测试期间一致。

相比于A盘,B盘 ^{40}Ar 、 ^{36}Ar 本底信号量更大, ^{37}Ar 明显变小。这是由于B盘测试前清洗了质谱仪离子源,更换了灯丝、倍增器以及纯化系统的两个NP10 Getter所致。此时,新更换的Getter还在缓慢地释气,导致代表大气的 ^{40}Ar 、 ^{36}Ar 信号较高; ^{37}Ar 本底值变小可能是由于原来的离子源存在污染源,而清洗后的离子源更干净。

2.3 系统热本底

A盘测试了两个样品孔热本底随激光能量的变化。当Mir10-50激光能量由0.16W增至2.4W的过程中,两个测试孔的 ^{40}Ar 的信号量也逐渐由5455.19cps和5556.46cps分别上升至174014.05cps

和93207.01cps,相应的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值由241和260上升至300以上。A1孔和A2孔均存在两次异常的 ^{39}Ar 信号,A1孔出现在激光能量为0.64W和1.32W时,A2孔则出现在1.32W和2.4W时。A1孔的第2次 ^{39}Ar 异常出现在 ^{40}Ar 量的次高点,A2孔的两次异常则对应了 ^{40}Ar 的两个高值。这两个孔内虽然没有放置辐照过的地质样品,但是暴露大气前测试过样品。因此,很可能是由于未做好清洁工作,致使激光加热过程中孔内残余样品粉末受热,并释放出微量气体。

B盘加热过程中两个孔的起始能量不同,B1孔在激光能量由0.04W上升至0.75W的过程中, ^{40}Ar 信号量由8292.14cps上升至783588.38cps, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值从270逐渐上升至313。B2孔在激光能量由0.15W上升至0.85W的过程中, ^{40}Ar 的信号量由9150.99cps逐渐上升至419234.65cps, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 也由271上升至311。当分别给这两个孔采用较低能量(0.56W或0.75、0.56W)再次加热时,系统的热本底明显降低至冷本底水平(8394.06cps或12039.92cps、9136.35cps),并且 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值也回归至270左右。

2.4 去气后铜盘的热本底

D盘D1孔在激光能量由0.02W升至0.94W的过程中,在0.15W至0.38W四个阶段出现了 ^{40}Ar 释放高峰(11146.69cps、465455.17cps、36986.66cps、16782.26cps),在其余阶段均表现出相对一致的与冷本底相近的 ^{40}Ar 量(7995.01~9709.78cps)。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值基本维持在275左右,但是在0.28W和0.38W两步表现出较高的比值为321.31和290.57。

D2孔激光能量由0.19W上升至0.94W,除了在0.56W是存在一个微弱的高峰外(10504.56cps), ^{40}Ar 值非常接近于系统冷本底(8624.29~9908.30cps)。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值高峰则出现在0.38W时,为299.07;其余阶段均小于280,与冷本底一致。

3 讨论

3.1 铜盘热本底及同位素组成异常的原因

无氧铜样品盘热本底值较高,说明实验去气流程未实现样品盘的完全脱气。无氧铜盘暴露大气时吸附的气体^[15]是样品盘氩本底的主要来源。这部分气体可能存在于金属表层,或者晶界、晶粒内部。

激光直接加热经过低温脱气的铜盘时,其热本底 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值明显高于大气值,指示样品盘内的氩同位素体系发生了分馏。激光加热之后样品盘 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值与系统冷本底值接近,略低于大气值,

说明激光加热可以促使无氧铜盘快速脱气, 并实现与环境氩组分的平衡。因此, 铜盘内的氩同位素分馏可能与质谱系统中低温去气过程有关, 即较轻的³⁶Ar 在低温加热过程中扩散速率比⁴⁰Ar 更快。当使用激光加热时, 铜盘受热温度升高, 释气速率加快, 低温去气过程分馏形成的高⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值气体以热本底的形式快速释放出来。

在冷本底测试过程中, ⁴⁰Ar 信号量波动范围约为 700cps, ³⁶Ar 波动范围约为 2cps。从热本底中扣除冷本底信号后, 剔除⁴⁰Ar 和³⁶Ar 信号量低于以上值的测试结果, 即为样品盘的实际热本底。可以看出, 其值随激光能量上升而明显升高(图 2 中 a, c), ⁴⁰Ar/³⁶Ar 则保持了相对稳定的高值(图 2 中 b, d)。根据系统灵敏度计算, 激光加热盘 A 样品孔⁴⁰Ar 脱气总量可达约 $1.6 \times 10^{-14} \sim 3.1 \times 10^{-14}$ mol; 随着样品盘

在空气中放置时间的增长, 盘 B 样品孔⁴⁰Ar 含量升高至约 $0.8 \times 10^{-13} \sim 2.0 \times 10^{-13}$ mol, 均远高于系统冷本底 $3.8 \times 10^{-16} \sim 6.2 \times 10^{-16}$ mol。经过激光加热后, 样品盘热本底信号量以及比值均回落至冷本底水平(图 2 中 e, f)。

因此, 对于吸附了较多气体的样品盘, 较低温度 (~150°C) 去气四天的流程很难使其完全脱气, 激光加热会释放异常高的热本底且其⁴⁰Ar/³⁶Ar 值异于大气值。标准样品 YBCs 的测试进一步证明, 在激光加热样品的同时, 无氧铜样品盘会升温且释放出大量热本底, 进而影响⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年的准确度。这一点明显不同于前人的认识^[4-5], 孔与孔之间热本底不同说明激光加热导致的样品盘升温是局部的, 因此无法使用空孔的热本底代表样品热本底。预先经过激光加热的 D 盘, 其热本底值接近于系统冷本底,

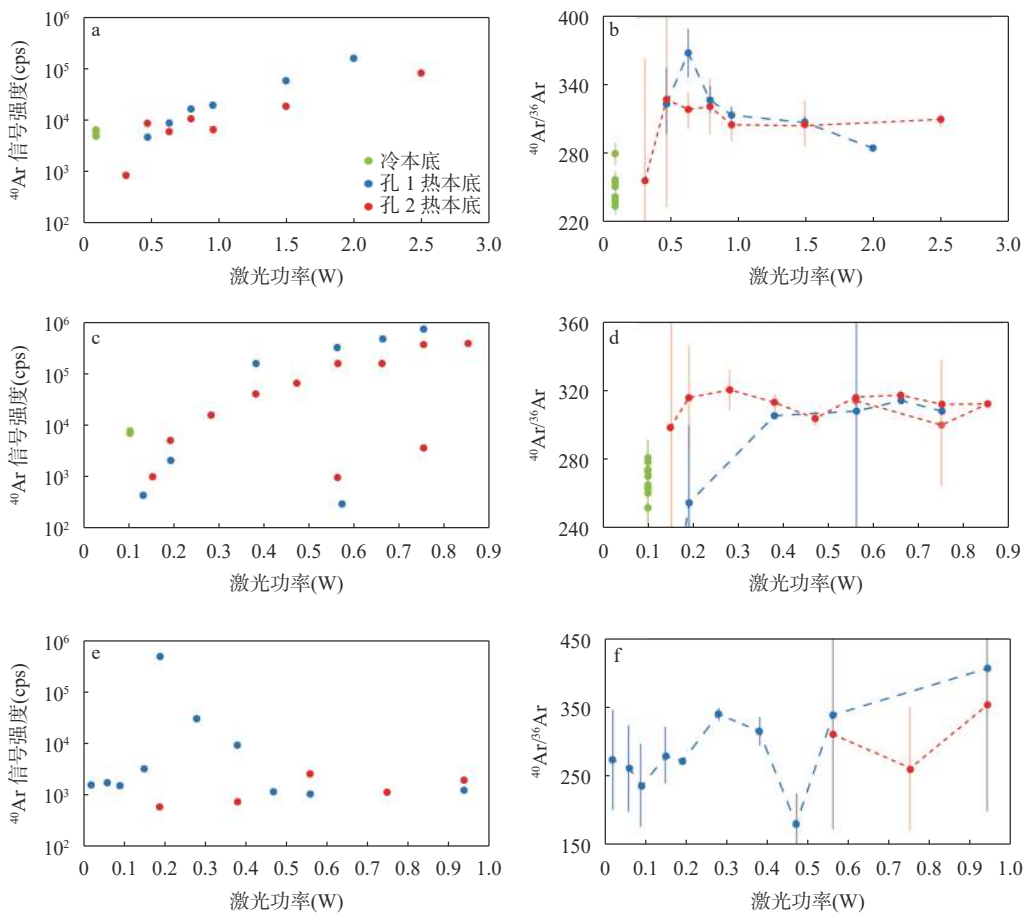


图2 系统冷本底、无氧铜盘实际热本底及其同位素比值随激光能量变化的情况。其中, a、b 为 A 盘的结果; c、d 为 B 盘的结果; e、f 为 D 盘的结果。预先经过激光加热的 D 盘获得了与冷本底一致的⁴⁰Ar 信号量以及⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值

Fig. 2 The amount of hot blank and isotope ratio characteristic of OFC tray after subtract cold blank. a and b come from tray A; c and d come from tray B; e and f come from tray D. The amount of ⁴⁰Ar and ⁴⁰Ar/³⁶Ar value are similar with the cold blank of the system. Green solid circle means cold blank, blue circle means hot blank from first well in copper tray, and red circle means hot blank from second well.

与前人获得的结果一致^[1]。

3.2 异常热本底对⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄计算的影响

测试结果显示, 激光加热过程中, 去气不完全的无氧铜样品盘产生较高的热本底, 并且⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值高于大气值。高的热本底信号及比值必然对⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄计算产生影响。年龄计算过程中, 本底部分是直接扣除的, 不影响仪器的质量歧视校正, 因此热本底变化对年龄的影响程度可以通过计算来评估^[16]。

⁴⁰Ar/³⁹Ar 法测试中, 样品中放射性⁴⁰Ar* 计算方式如下:

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_m - ^{36}\text{Ar}_a \left(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \right)_a - ^{40}\text{Ar}_K \quad (1)$$

式中: *m* 代表测试值; *a* 代表大气组分; ⁴⁰Ar_K 代表辐照过程中⁴⁰K 产生的⁴⁰Ar; ³⁶Ar_a 为扣除 Ca 和 Cl 干扰后的大气³⁶Ar, (⁴⁰Ar/³⁶Ar)_a 为大气氩初始值^[17-18]。如果热本底贡献了不同于大气(⁴⁰Ar/³⁶Ar)_a 值的组分, 那么采用以上方法获得的⁴⁰Ar*, 与用热本底真实比值进行扣除时是不同的, 二者的差值 Δ⁴⁰Ar* 见下式:

$$\Delta^{40}\text{Ar}^* = ^{36}\text{Ar}_a \left[\left(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \right)_a - \left(p \left(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \right)_a + (1-p) \left(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \right)_{\text{hb}} \right) \right] = ^{36}\text{Ar}_a (-\Delta A) \quad (2)$$

式中: *p* 代表测试信号中真实大气氩所占比例, 下标 hb 代表热本底; Δ*A* 代表实际(⁴⁰Ar/³⁶Ar) 值相对于大气值的变化量。

为了简化计算, 假定扣除系统本底后, 样品信号中的非放射性成因⁴⁰Ar 均由热本底贡献, 那么⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄计算公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} J \right] \quad (3)$$

可以变更为下式:

$$t' = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} - \frac{^{36}\text{Ar}_a}{^{39}\text{Ar}_K} \Delta A \right) J \right] \quad (4)$$

从上式中可以看出样品年龄变化受⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K、*J* 值、非放射性成因⁴⁰Ar 含量、大气初始氩比值以及热本底比值控制。以热本底⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值扣除大气氩, 与按大气比值扣除大气氩, 其年龄的变化可以表述为:

$$t\% = \frac{100(t-t')}{t} = 100 \times \left\{ 1 - \frac{\ln \left[1 + \left(y - \frac{xy\Delta A}{295.5(1-x)} \right) J \right]}{\ln(1+yJ)} \right\} \quad (5)$$

式中: *y* 为⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K, *x* 为大气氩在⁴⁰Ar 信号中的比例。假定大气⁴⁰Ar/³⁶Ar 值为 295.5, 样品盘热本底⁴⁰Ar/³⁶Ar 值为 310, ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 的变化范围为 1~300, *J* 值变化范围为 0.00003~0.01, 测试结果中大气氩含量值在 0.1% 至 50% 之间变化, 那么可以发现其对年龄的影响(*t*) 不超过 5% (图 3)。

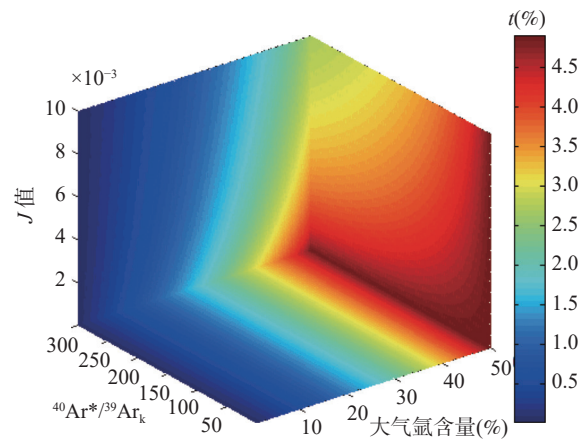


图3 样品大气氩来源于异常热本底时, 使用大气氩初始值(⁴⁰Ar/³⁶Ar=295.5) 扣除样品大气氩, 样品年龄偏离真实值的百分比(*t*(%))。假定热本底⁴⁰Ar/³⁶Ar=310; *x*、*y*、*z* 轴分别指示模拟计算中样品大气氩含量、⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 以及 *J* 值的变化范围

Fig. 3 Percent change of ⁴⁰Ar/³⁹Ar age (*t*(%)) resulting from calculating ages with the atmospheric ⁴⁰Ar/³⁶Ar of 295.5, while sample's atmospheric argon comes from tray's abnormal hot blank. Assuming the hot blank has an isotopic composition of ⁴⁰Ar/³⁶Ar=310; *x*, *y* and *z* axes indicate the range of atmospheric argon content of sample, ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K ratio and *J*-value used in the calculation.

同样的, 推导可得出 *J* 值变化值 *J*% 的计算公式如下:

$$J\% = \frac{100(-x\Delta A)}{295.5(1-x) - x\Delta A} \quad (6)$$

即 *J* 值的变化与标准样品的年龄以及辐照后的⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 无关, 仅与测试结果中大气氩所占比例以及热本底与大气氩初始值的差异 Δ*A* 有关。假定大气氩初始值为 295.5, 热本底值为 310, 测试结果中大气氩比例 *x* 在 0 至 50% 变化, 可得到图 4。大气氩比例为 50% 的情况下, 测得的 *J* 值比实际结果将偏低约 5.2% (图 4)。

前文测试的 YBCs 标准样品 A5, 采用⁴⁰Ar/³⁶Ar=

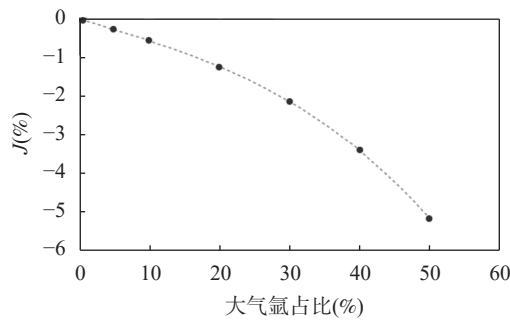


图4 标准样品大气氩来源于异常热本底时,使用大气氩初始值($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$)扣除样品大气氩, J 值偏离真实值的百分比($t(\%)$)。假定热本底 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=310$, x 轴为计算中标准样品大气氩含量的变化范围

Fig. 4 Percent change of J -value ($J(\%)$) resulting from calculating J -value with the atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ of 295.5, while standard mineral's atmospheric argon comes from tray's abnormal hot blank. Assuming the hot blank has an isotopic composition of $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=310$, x axis indicates the range of the atmospheric argon content of standard material used in the calculation.

295.5 扣除大气氩获得的 J 值为 0.003165 ± 0.0000226 ; 采用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=310$ 时 J 值为 0.003247 ± 0.0000246 , 前者偏低约 2.5% (图 1a)。A5 中大气氩所占比例约为 34.4%, 理论误差要大于实际测试值, 这主要与理论计算中简化本底组成有关。A5-1 采用以上不同初始值扣除大气氩时, J 值分别为 0.003205 ± 0.0000106 和 0.003208 ± 0.0000106 , 变化仅有 0.09% (图 1b)。本底组分变化对 J 值的计算影响显著减弱。同时, J 值的相对误差也由 A5 的 0.7% 提高至 A5-1 的 0.3%, 数据精度显著提高。

表面上看, J 值与年龄变化对热本底不同的相应在一定程度上是可以相互抵消的。但是, 由于样品本身吸附的大气氩也是非放射性成因 ^{40}Ar 的一个重要来源, 而矿物成分、结构以及经历的地质过程的不同, 导致加热矿物样品时, 吸附大气的脱气难易程度存在很大差异。例如, 不同年龄的标准样品单颗粒分析结果显示, 相同的测试流程下, 云母类矿物更容易保留更多的大气氩 [19-20]。这直接导致了系统热本底对定年结果的影响程度很难量化, 但做好样品盘的去气工作依然有助于提高样品定年结果的质量。

3.3 无氧铜样品盘热本底异常的解决方案

使用过的样品盘(即经过激光加热)的热本底含量及 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值均与冷本底一致。说明脱气完全

的样品盘, 激光实验中产生的热本底不足以影响样品测试结果的准确性。大部分文献中的数据显示测试过程中穿插测试的冷本底(line blank)存在明显变化 [5], 多是由于上一次测试结束后系统抽气时间不足, 或者质谱的记忆效应导致。但是, 脱气不完全的无氧铜样品盘内残留的吸附氩在激光加热的条件下释放出来, 会对定年结果的准确性产生干扰, 尤其是在其 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值非大气组分的情况下。因此, 实验中必须避免样品盘的加热脱气现象。

本文实验结果显示, 经过较高激光能量的加热后, 再用较低能量加热同一孔时, 热本底信号量会大幅降低至冷本底水平(见 2.3 节)。因此实践中可以从两方面来解决样品盘脱气不完全的问题。一是制作专用的真空去气炉, 装样后先加热铜盘进行预去气, 之后再放入样品仓内按照测试流程进行去气。鉴于无氧铜吸附活性气体释气峰位于 $200 \sim 350^\circ\text{C}$, 400°C 加热 2 ~ 3h 可以高效释放吸附气体 [21], 我们建议预去气温度应该在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$, 去气时长至少延长至约 5h。二是反复使用同一样品盘, 并尽量减少装样时间, 以缩短样品盘暴露大气的时长。

Wang 等(2020) [8] 和邱华宁(2006) [9] 以及本文实验均表明, 重复使用的样品盘在激光能量较高或一些偶然情况下, 热本底依然会高于冷本底。因此, 本文推荐无论是否反复使用样品盘, 最好都进行预去气。

4 结论

激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年采用的脱气流程不足以使吸附大量气体的样品盘完全脱气。经历约 150°C 四天的脱气流程后, 具有不同大气暴露史的无氧铜样品盘在激光加热时释放出的气体可达冷本底的约 27 ~ 500 倍。这部分气体的氩同位素比值不同于大气值。另外, 透长石标准矿物 YBCs 放置于曾长期暴露于大气的样品盘测试时, 样品大气氩含量明显升高, 指示激光加热样品时会导致样品盘局部温度升高, 并释放出热本底。这些因素决定了热本底处理不当会影响激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的精准度, 尤其是放射性 $^{40}\text{Ar}^*$ 含量极低的第四纪样品。

激光加热去气后短暂接触大气的样品盘, 经过实验脱气流程后, 其热本底与冷本底相当。因此, 经过预脱气的样品盘, 定年实验中的脱气流程是有效的, 且数据处理中只扣除冷本底是完全可行的。激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验前应测试样品盘热本底同位素

的信号量及比值, 评估二者对定年结果的潜在影响。实验室应通过实验建立严格的样品分装、样品盘使用及(预)去气流程(温度、时长), 进而最大限度地减少热本底对测试结果的影响, 提高激光⁴⁰Ar/³⁹Ar定

年结果的精准度。

致谢: 感谢审稿人以及各位编辑老师对本文提出的宝贵意见。

Abnormal Hot Blank of Oxygen-free Copper Sample Holder and Implications for Laser ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating

SHI Wenbei^{1,2}, HAN Zhiyu^{1,2,3}, YANG Liekun^{1,2}, WANG Fei^{1,2,3}

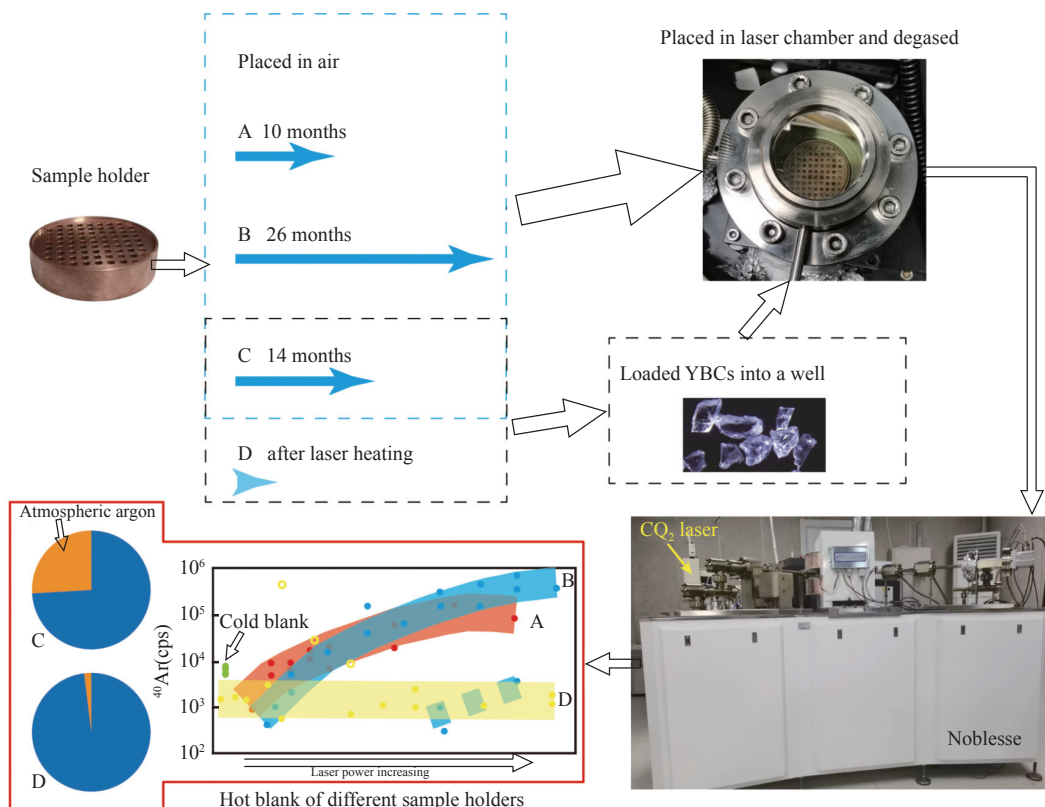
(1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Hot blank measurement indicates that conventional degassing procedure of laser ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating cannot completely degas the air-contaminated sample holder.
- (2) High atmospheric argon content of YBCs sanidine standard mineral indicates that the temperature of the sample holder will rise and release gases while laser heating the minerals.
- (3) Carefully degassing the sample holder improves the accuracy and precision of the sample's age during laser ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating.



Proportion of atmospheric argon of YBCs

ABSTRACT

BACKGROUND: Oxygen-free copper (OFC) tray is usually used as a container for samples of laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. The blank of the mass spectrometry system needs to be subtracted from the sample signal before age calculation. The tray's hot blank of argon, including its amount and isotope ratio will affect the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculation. However, the material and structure of the laser window make the laser chamber susceptible to temperatures higher than 150°C during the degassing procedure of laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating^[4,10]. This temperature may be too low to degas the OFC tray completely during the experiment. Besides, the wells loading the mineral samples limit the direct acquisition of the hot blank of the system. These two points make it very difficult to accurately deduct the blank signal of laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating.

OBJECTIVES: To testify to the effectiveness of the traditional degassing procedure on the sample holder and evaluate the effect of hot blank on age calculation of laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating.

METHODS: To confirm the effectiveness of the degassing procedure, the hot blank of OFC trays, which had been exposed to atmosphere for different time intervals were measured by mass spectrometry, after degassing the laser chamber to 150°C for four days. Loading the standard mineral YBCs sanidine in the well in OFC trays with different duration in air, the argon isotopes were measured after the same degassing procedure. The change of the proportion of atmospheric argon of YBCs will verify if laser energy heats the OFC tray and mineral sample simultaneously.

RESULTS: The temperature of the sample holder increases during laser heating of samples. For standard mineral YBCs sanidine placing in OFC tray C, exposed to the atmosphere for about 14 months, the proportion of atmospheric argon was 34.4% (Table 1). This value decreased to 2.0% when YBCs was placed in tray D and degassed by laser at higher energy. This implies that the tray temperature will increase during sample heating by laser, and a considerable amount of gas will be released if the tray is not completely degassed.

It was proved that heated to about 150°C was not enough to completely degas the OFC tray during experiment. The hot blank of another two planchettes following the same degassing procedure were measured. For tray A with exposure to the atmosphere for 10 months, the amount of ^{40}Ar released from two wells reached 1.6×10^{-14} – 3.1×10^{-14} mol; for tray B with exposure to the atmosphere for 26 months, the ^{40}Ar content increased to 0.8×10^{-13} – 2.0×10^{-13} mol. These levels were much higher than the cold background of 3.8×10^{-16} – 6.2×10^{-16} mol. Incomplete degassing of the tray may lead to argon isotopic fractionation, resulting in the value of $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ of the hot blank rise to 310, which is higher than the value of atmospheric argon. Under this condition, using $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ ^[16] or 298.56 ^[17] to correct the atmospheric argon will add extra ^{40}Ar to the sample's signal and lead to an older age.

The OFC tray was degassed efficiently while heated with a higher laser power. Under the same degassing procedure, the hot blank of the empty wells in tray D was similar to the cold blank of the system. The OFC trays exposed to air also gave the same conclusion. When the wells in the tray were heated by a lower power energy following a higher power energy, the hot blank dropped to the cold blank level (Fig.2).

Assuming all of the atmospheric argon contributed from the hot blank with $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=310$, its effect on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculation with different combination of $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_k$, J -value and atmospheric argon content was calculated. Results show that the percent change of age($t\%$) was mainly controlled by the atmospheric argon content. When the atmospheric argon content increased to 50% (Fig.3), it elevated the age by 5%. Under the same condition, the J -value was about 5.2% lower (Fig.4). In practice, however, the different capacity of adsorption and thermal desorption of gas of different minerals^[18-19] makes the effects difficult to quantify.

CONCLUSIONS: Careful degassing of the OFC tray is needed, especially in very young samples dating through the laser heating method. The temperature of the sample holder increases when the sample is heated by laser, releasing considerable amounts of gas if the holder is incompletely degassed. The limited temperature of the degassing procedure cannot degas the sample holder completely, if the holder adsorbs a lot of gases. There are two possible solutions to solve this problem. The first is pre-degassing the sample holder at 300–400 °C for at least 5 hours at high vacuum furnace after sample exchange. The second is reusing the same sample holder continuously in laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. A combination of both solutions is likely to be most effective.

KEY WORDS: laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating; oxygen-free copper tray; hot blank; degassing procedure; mass spectrometric analysis

参考文献

- [1] McDougall I, Harrison T M. Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method (The second edition) [M]. New York: Oxford University Press, 1999: 81–82.
- [2] 张佳, 刘汉彬, 李军杰, 等. K-Ar稀释法中 ^{40}Ar 含量测量过程中实验参数的确定[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 451–459.
Zhang J, Liu H B, Li J J, et al. Determination of experimental parameters during measurement of ^{40}Ar content in K-Ar dilution method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 451–459.
- [3] Shi W B, Wang F, Wu L, et al. Geologically meaningful $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of altered biotite from a polyphase deformed shear zone obtained by in vacuo step-heating method: A case study of the Waziyü detachment fault, Northeast China[J]. Minerals, 2020, 10: 648.
- [4] Wang F, He H Y, Zhu R X, et al. Laser step-heating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on young volcanic rocks[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(23): 2892–2896.
- [5] Barfod D N, Mark D F, Tait A, et al. Argon extraction from geological samples by CO_2 scanning laser step-heating[J]. London Geological Society (Special Publications), 2014, 378: 79–90.
- [6] 高梓涵, 李立武, 王玉慧, 等. 双真空炉管的研制及其在岩石加热脱气气体组分测试中的应用[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 469–478.
Gao Z H, Li L W, Wang Y H, et al. Development of a double vacuum furnace tube and its application in gas composition determination during rock heating degassing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 469–478.
- [7] 张万峰, 邱华宁, 郑德文, 等. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年自动去气系统的研制及其性能[J]. 地球化学, 2020, 49(5): 509–515.
Zhang W F, Qiu H N, Zheng D W, et al. An automatic degassing system for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating[J]. Geochimica, 2020, 49(5): 509–515.
- [8] Wang F, Shi W B, Zhang W B, et al. Multiple phases of mountain building on the Northern Tibetan margin[J]. Lithosphere, 2020: 8829964.
- [9] 邱华宁. 新一代Ar-Ar实验室建设与发展趋势: 以中国科学院广州地球化学研究所Ar-Ar实验室为例[J]. 地球化学, 2006, 35(2): 133–140.
Qiu H N. Construction and development of new Ar-Ar laboratories in China: Insight from GV-5400 Ar-Ar laboratory in Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences[J]. Geochimica, 2006, 35(2): 133–140.
- [10] McIntosh W C, Heizler M T. Applications of CO_2 laser heating in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[C]//Lanphere M A, Dalrymple G B, Turrin B D. Eighth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology. USA: US Geological Survey Circular 1107, 1994: 212.
- [11] Wang F, Jourdan F, Lo C H, et al. YBCs sanidine: A new standard for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating[J]. Chemical Geology, 2014, 388: 87–97.
- [12] Koppers A A P. ArArCALC-software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculations[J]. Computers & Geosciences, 2002, 28: 605–619.
- [13] Steiger R H, Jäger E. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1977, 36: 359–362.
- [14] 杨列坤, 王非, 贺怀宇, 等. 年轻火山岩氩同位素体系定年技术最新进展及问题[J]. 地震地质, 2009, 31(1): 174–185.
Yang L K, Wang F, He H Y, et al. Achievements and

- limitations of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on young volcanic rocks[J]. *Seismology and Geology*, 2009, 31(1): 174–185.
- [15] 高本辉, 李林. 金属片高温出气[J]. 电子管技术, 1978(2): 136–143.
Gao B H, Li L. The sheet metal outgassing characteristics at high temperature[J]. *Evacuated Tube Technology*, 1978(2): 136–143.
- [16] Renne P R, Cassata W S, Morgan L E. The isotopic composition of atmospheric argon and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology: Time for a change?[J]. *Quaternary Geochronology*, 2009, 4: 288–298.
- [17] Nier A O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium[J]. *Physical Review*, 1950, 77: 789–793.
- [18] Lee J Y, Marti K, Severinghaus J P, et al. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4507–4512.
- [19] Wang F, Shi W, Guillou H, et al. A new unspiked K–Ar dating approach using laser fusion on microsamples[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, 33: 587–599.
- [20] Phillips D, Matchan E L, Honda M, et al. Astronomical calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ reference minerals using high-precision, multi-collector (ARGUSVI) mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 351–369.
- [21] Velthaus V, Tietz B, Trautmann C, et al. Desorption measurements of accelerator-related materials exposed to different stimuli[J]. *Vacuum*, 2021, 194: 110608.